UEBER DEN

EINFLUSS VON SALZEN

AUF DIE

SÄUREGERINNUNG DER MILCH.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

IN DER

MEDICIN, CHIRURGIE UND GEBURTSHILFE

UNTER DEM PRÄSIDIUM

VON

DR P. GRÜTZNER

O. Ö. PROFESSOR DER PHYSIOLOGIE
DIREKTOR DES PHYSIOLOGISCHEN INSTITUTS

DER MEDICINISCHEN FAKULTÄT IN TÜBINGEN

VORGELEGT VON

ERNST HAFFNER,
APPROB. ARZT.

TÜBINGEN
VERLAG VON FRANZ PIETZCKER.
1901.

Mit Genehmigung der medicinischen Fakultät Tübingen.
Referent Prof. Dr. **Grützner.**

DRUCK VON H. LAUPP JR IN TÜBINGEN.

Dem Andenken

meines Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547016_0030

Einleitung.

Erst die letzten Jahrzehnte haben in das Wesen der Vorgänge, die sich bei der Gerinnung der Milch, d. i. bei der Ueberführung des Caseïns aus der flüssigen in die feste Form abspielen, Klarheit gebracht. Diese Bereicherung der Wissenschaft verdanken wir in erster Linie den verdienstvollen Untersuchungen Hammarsten's[1]), der im Jahre 1872 den Nachweis erbrachte, dass man bei der Gerinnung der Milch 2 von einander unabhängige, ihrem Chemismus nach durchaus verschiedene Arten zu unterscheiden hat, indem nämlich Gerinnung hervorgerufen werden kann sowohl allein durch Säuren (Säuregerinnung) als auch allein durch das im Magensaft enthaltene Labferment (Labgerinnung)[2]). Der genannte Forscher beschäftigte sich dann eingehend mit der durch Lab verursachten Milchgerinnung und konnte feststellen, dass die Anwesenheit eines Kalksalzes eine wichtige Vorbedingung für die Labwirkung sei[3]).

In den letzten Jahren wurde dem Studium der Labegerinnung

---

1) Olof Hammarsten, Om mjölk-ystningen och de dervid verksamma fermenterna i magslemhinnan. Upsala läkarförenings förhandlingar Band 8; 1871—1873.

2) Die Thatsache, dass die Gerinnung der Milch durch Magensaft nicht notwendig an das Vorhandensein von freier Säure geknüpft ist, sondern sogar in schwach alkalischer Reaktion — wenn auch langsamer — vor sich geht, wurde meines Wissens zuerst von Biedert festgestellt. (S. Untersuch. über die chem. Unterschiede der Menschen- und Kuhmilch. Diss. Giessen 1869.)

3) Olof Hammarsten, Om det kemiska förloppet vid Caseïnets coagulation med löpe. Upsala läkareförenings förhandlingar. Band 9. 1873—74, und derselbe, Zur Kenntnis der Caseïns und der Wirkung des Labfermentes (mitget. der k. Gesellsch. der Wissensch. zu Upsala), Upsala 1877.

erneutes Interesse zugewandt. Verschiedene Forscher, wie Boas[1]), Arthus und Pagès[2]), Ringer[3]), Edmonds[4]), Peters[5]), Benjamin[6]) und Lörcher[7]) stellten darauf bezügliche Untersuchungen an und besonders waren es die Letztgenannten, welche eine grössere Reihe von Salzen betreffs ihres die Labwirkung beschleunigenden oder hemmenden Einflusses prüften.

Nachdem nunmehr die Einwirkung von Salzen auf die Labgerinnung klargelegt war, schien es nicht uninteressant, auch den Einfluss von Salzen auf die Gerinnung hervorrufende Wirkung von Säuren zu studieren. Herr Professor Grützner legte mir deshalb nahe, mich mit dieser Frage genauer zu befassen und ich stellte demgemäss im Wintersemester 1897/98 unter seiner Leitung im hiesigen physiologischen Institut eine Reihe darauf bezüglicher Versuche an.

Bevor ich aber auf diese Versuche und die dabei gefundenen Resultate näher eingehe, scheint es mir nicht unangebracht, auf die neueren Untersuchungen, die sich mit der Gerinnung der Milch durch Säuren befassten, einen kurzen Rückblick zu werfen.

Uffelmann[8]) war meines Wissens der erste, der in methodischer Weise genauere Untersuchungen über die Art der Caseïnausfällung sowie über die zum Zustandekommen der Ausfällung notwendigen Säuremengen bei Einwirkung verschiedener Säuren auf die Milch anstellte. Im Tübinger physiologischen Institut untersuchte sodann Pfleiderer[9]) eine grössere Anzahl von Säuren bezüglich

1) J. Boas, Labferment und Labzymogen im gesunden und kranken Magen. Zeitschrift für klin. Medicin Band 14 S. 256. 1888.

2) M. Arthus et C. Pagès, Actions du lab et coagulation du lait. Arch. de Phys. 5e série T. 2 pag. 333, pag. 336—339. 1890.

3) S. Ringer, Antagonism of salts. Journal of Phys. by Foster and Langley. Vol. 18 pag. 425 1895.

4) A. Edmonds, Notes on rennet on the coagulation of milk. Journ. of Phys. by Foster and Langley Vol. 19 pag. 466. 1896.

5) R. Peters, Untersuchungen über das Lab und die labähnlichen Fermente, Rostock 1894.

6) R. Benjamin, Beiträge zur Lehre von der Labgerinnung. Virchow's Archiv Band 145 S. 30. 1896.

7) G. Lörcher, Ueber Labwirkung. Pflügers Archiv Bd. 69 S. 141. 1897.

8) J. Uffelmann, Studien über die Verdauung der Kuhmilch und über die Mittel, ihre Verdaulichkeit zu erhöhen. Pflügers Archiv Band 29 S. 339. 1882.

9) R. Pfleiderer, ein Beitrag zur Pepsin- und Labwirkung. Pflügers Archiv Band 66 S. 605. 1897.

ihrer Caseïn fällenden Wirkung in der Weise, dass er die Wirkung äquivalenter Säuremengen je nach der Schnelligkeit beurteilte, mit der sie die Ausfällung des Caseïns hervorbrachten. Er konnte dabei wohl feststellen, dass unter gleichen Bedingungen bei den stärkeren Säuren die Gerinnung weit schneller eintrat als bei den schwächeren; aber seine Methode litt an dem Mangel, dass er bei derselben den Anfang der Gerinnung nicht sicher angeben konnte.

Grützner[1]) beschäftigte sich deshalb selbst mit dieser Frage und griff bei seinen darauf bezüglichen Untersuchungen, die sich auf eine Reihe der verschiedensten Säuren bezogen, auf eine Methode zurück, die schon Uffelmann bei seinen oben erwähnten Versuchen mit Erfolg angewandt hatte und die den Vorzug bietet, dass man den Beginn der Fällung auf das Genaueste beobachten kann. Diese Methode besteht darin, dass in je 10 ccm einer verdünnten Säure mittelst einer feinen, 1 ccm fassenden Pipette frische Milch gebracht und die Mischung mindestens nach Zusatz von 1 ccm oder, wenn nötig, $^1/_2$ ccm oder noch weniger leise umgeschüttelt wird. So erhält man zunächst eine Flüssigkeit, die durchaus das Aussehen von mit Wasser verdünnter Milch hat. Setzt man mehr und mehr Milch zu, so erfolgt eine völlige Umwandlung der Mischung; in einer farblosen, wässerigen, durchaus nicht weisslich schimmernden Flüssigkeit schwimmen plötzlich lauter kleine weisse Flöckchen und dieses Stadium darf mit Recht als Beginn der Caseïnausfällung betrachtet werden.

Grützner fand bei diesen Untersuchungen, dass die Caseïnausfällung bei den verschiedenen äquimolekularen Säuremischungen nach Zusatz von ungemein verschiedenen Milchmengen eintritt, dass die stärkeren Säuren weit mehr Milch bedürfen, um das Caseïn auszufällen, also überhaupt viel mehr Caseïn ausfällen, als die schwächeren.

Es fällt also beispielsweise ein Molekül der starken Salzsäure unter sonst gleichen Umständen 5—6mal soviel Caseïn aus, wie ein Molekül der schwachen Essigsäure. An diese Arbeiten über die Gerinnung der Milch durch Säuren mögen sich nunmehr meine Versuche, die den Zweck verfolgten, den Einfluss von Salzen auf den genannten Vorgang kennen zu lernen, anschliessen.

Bei denselben verfuhr ich ganz nach der Uffelmann-Grützner'schen Methode. Wollte ich beispielsweise prüfen, wie

1) P. Grützner, Die Caseïnausfällung, ein einfaches Mittel, um die Acidität von Säuren zu bestimmen. Pflügers Archiv Band 68 S. 168. 1897.

viel Milchzusatz zur Herbeiführung der Gerinnung bei 10 ccm $^1/_{20}$ Normalsalzsäure unter Anwesenheit von Normalkochsalzlösung notwendig sei, so versetzte ich 9,5 ccm [1]) Normalkochsalzlösung mit 0,5 ccm Normalsalzsäure und brachte zu dieser Mischung, die sich in einem Reagensglas befand, mittelst einer feinen Pipette Milch je nach Bedürfnis in Mengen von 0,1—0,5 ccm unter stetigem Umschwenken der Flüssigkeit, bis eine deutliche Gerinnung eintrat. Je stärker nun die Koncentration der Salzlösung war, um so weniger Milch brauchte ich zur Hervorrufung einer Gerinnung oder anders ausgedrückt, um so stärker hemmten die Salze die gerinnende Kraft der Säuren.

Diese Ergebnisse stimmen vollkommen überein mit gelegentlichen Angaben Hammarsten's über diese Frage, der in seiner Schrift „Zur Kenntnis des Caseïns und der Wirkung des Labfermentes" (Upsala 1877) Seite 42 die Ansicht ausspricht, „dass die Salze eine der Fällung des Caseïns durch Säuren hinderliche Wirkung ausüben können, wenn auch nicht alle Salze diese Fähigkeit in gleich hohem Grade besitzen".

Eigene Versuche.

Um die Ergebnisse der einzelnen Versuche leicht übersehen zu lassen, stelle ich sie in Tabellen zusammen. In diesen Tabellen geben die verschiedenen senkrechten Stäbe die Milchmengen in Ccm an, die bei den mit Salzlösungen von verschiedenen Koncentrationen versetzten Säuren zur Ausfällung des Caseïns notwendig sind. Ueber jedem Stab ist die Koncentration der Salzlösung angeschrieben, mit der die Säure vorher versetzt wurde.

I. Chloride.

Versuch 1 mit NaCl (Molekulargewicht 58).

Zur Caseïnfällung notwendiger Milchzusatz in Ccm:

Essigs.	$^0/_0$ N.	$^1/_{100}$ N.	$^{10}/_{100}$ N.	$^{15}/_{100}$ N.	$^{20}/_{100}$ N.	$^{30}/_{100}$ N.	Normal NaCl
$^1/_{20}$ N.	1,5 ccm	1,0 ccm	0,5 ccm	0,25 ccm	0,25 ccm	0,25 ccm	0,1 ccm Milch
Salzsäure $^1/_{20}$ N.	6,5 ccm	6,5 ccm	5,5 ccm	1,5 ccm	0,5 ccm	0,25 ccm	0,1 ccm Milch

1) Die Mischung von 10 ccm ist also etwas schwächer, als einfach normal NaCl, was aber nicht von Bedeutung ist.

Es ergiebt sich also aus obenstehender Tabelle, dass bei 10 ccm $^1/_{20}$ Normal-Essigsäure ein Zusatz von 1,5 ccm Milch, bei 10 ccm $^1/_{20}$ Normal-Salzsäure ein Zusatz von 6,5 ccm Milch zur Ausfällung des Caseïns notwendig ist (cf. 1. vertikalen Stab). Ist dagegen die Säure mit einer Kochsalzlösung von der Koncentration $^{15}/_{100}$ Normal versetzt, so sind bei der Essigsäure zur Caseïnfällung nur 0,25 ccm Milch, bei der Salzsäure nur 1,5 ccm notwendig (cf. 4. vertikalen Stab).

Versuch 2 mit KCl (Molekulargewicht 74).

Zur Caseïnfällung notwendiger Milchzusatz in Ccm:

	$^0/_0$ N.	$^1/_{100}$ N.	$^{10}/_{100}$ N.	$^{15}/_{100}$ N.	$^{20}/_{100}$ N.	$^{30}/_{100}$ N.	Normal KCl
Essigs. $^1/_{20}$ N.	1,5	1,0	0,5	0,25	0,25	0,2	0,1 ccm Milch
Salzsäure $^1/_{20}$ N.	6,5	6,0	5,0	1,5	0,5	0,25	0,1 ccm Milch

Versuch 3 mit $CaCl_2$, wasserfrei (Molekulargewicht 111).

Zur Caseïnfällung notwendiger Milchzusatz in Ccm:

	$^0/_0$ N.	$^1/_{100}$ N.	$^{10}/_{100}$ N.	$^{15}/_{100}$ N.	$^{20}/_{100}$ N.	$^{30}/_{100}$ N.	Normal $CaCl_2$
b. Essigs. $^1/_{20}$ N.	1,5	1,0	0,4	0,25	0,25	0,1	0,1 ccm Milch
Salzsäure $^1/_{20}$ N.	6,5	6,0	4,5	1,0	0,5	0,25	0,1 ccm Milch

Die gerinnunghemmende Wirkung von NaCl, KCl und $CaCl_2$ ist also annähernd gleich. Doch ist zu erkennen, dass KCl etwas stärker hemmend wirkt als NaCl, und $CaCl_2$ wieder etwas stärker als KCl.

Drückt man diese Wirkung in Kurven aus, so sinkt bei der Salzsäure, wo die Verhältnisse wegen der in Betracht kommenden grösseren Milchmenge überhaupt deutlicher zu übersehen sind, die NaCl-Kurve zwischen $^{10}/_{100}$ N. und $^{15}/_{100}$ N. plötzlich. Ganz ähnlich verhält sich die KCl und $CaCl_2$-Kurve. In schwachen Koncentrationen können also die Salze ihre hemmende Wirkung nicht oder doch nur sehr wenig zur Geltung bringen; hat aber die Salzlösung eine gewisse Koncentration erreicht, so tritt die hemmende Wirkung der Salze sofort uud sehr deutlich ein. Bei den Chloriden ist eine Koncentration von $^{15}/_{100}$ N. hierzu erforderlich.

Kurve der Chloride.

Die folgenden Kurven beziehen sich alle auf Salzsäure, weil bei dieser die Verhältnisse deutlicher sind. Bei denselben (s. Fig. 1)

zeigen die Teilstriche auf der Abscisse die Koncentration der Salzlösung an und zwar so, dass je ein Teilstrich einer Erhöhung der Koncentration um $^1/_{100}$ der Normallösung entspricht. Die Teilstriche 0—7 auf der ersten Ordinate zeigen an, wie viel Cubikcentimeter Milch zugesetzt werden mussten, bis eine Ausfällung des Caseïns eintrat.

Kurve für NaCl.

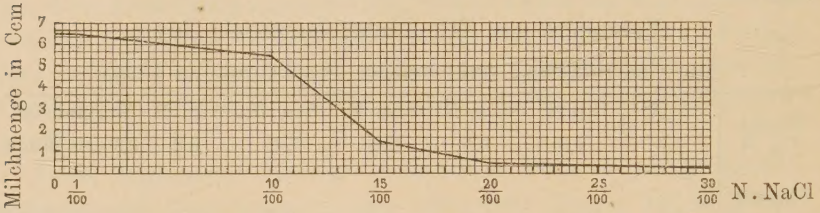

Fig. 1.

NaCl 0—$^{30}/_{100}$ N.
HCl $^1/_{20}$ N.

Beachtenswert ist der steile Abfall, den diese Kurve macht bei Salzlösungen von der Koncentration $^{10}/_{100}$—$^{15}/_{100}$ der Normallösung.

II. Bromide.

Versuch 4. KBr (Molekulargewicht 119).

Zur Caseïnfällung notwendiger Milchzusatz in Ccm:

bei Essigsäure $^1/_{20}$ N.	$^0/_0$ N.	$^1/_{100}$ N.	$^{10}/_{100}$ N.	$^{15}/_{100}$ N.	$^{20}/_{100}$ N.	Normal KBr
	1,5	1,0	0,5	0,25	0,25	0,1 ccm Milch
Salzsäure $^1/_{20}$ N.	6,5	6,5	4,5	0,5	0,1	0,1 ccm Milch

KBr und das von ihm in nichts abweichende NaBr verhalten sich bezüglich ihrer gerinnunghemmenden Wirkung dem $CaCl_2$ fast ganz gleich.

III. Jodide.

Versuch 5. NaJ (Molekulargewicht 149).

Zur Caseïnfällung notwendiger Milchzusatz in Ccm:

bei Essigsäure $^1/_{20}$ N.	$^0/_0$ N.	$^1/_{100}$ N.	$^5/_{100}$ N.	$^{10}/_{100}$ N.	$^{20}/_{100}$ N.	Normal NaJ
	1,5	1,0	0,5	0,1	0,1	0,1 ccm Milch
Salzsäure $^1/_{20}$ N.	6,5	6,0	4,5	0,5	0,1	0,1 ccm Milch

Versuch 6. KJ (Molekulargewicht 165).

Zur Caseïnfällung notwendiger Milchzusatz in Ccm:

	% N.	1/100 N.	5/100 N.	10/100 N.	20/000 N.	Normal KJ
bei Essigsäure 1/20 N.	1,5	0,75	0,5	0,1	0,1	0,1 ccm Milch
Salzsäure 1/20 N.	6,5	6,0	4,5	0,1	0,1	0,1 ccm Milch

Kurve der Jodide.

Kurve für NaJ.

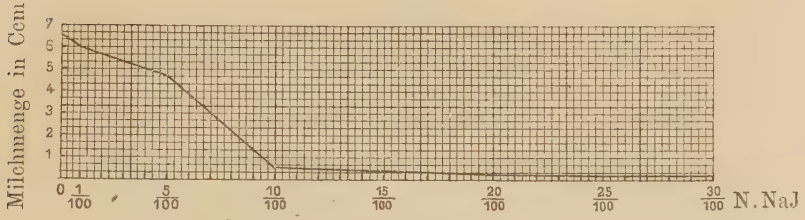

Fig. 2.

NaJ 0—30/100 N
HCl 1/20 N.

Die Jodide üben also einen die Gerinnung viel stärker hemmenden Einfluss als die Chloride und Bromide aus. Die grosse Senkung in der Kurve liegt hier zwischen 5/100 und 10/100 Normalsalzlösung, während sie bei den Chloriden und Bromiden zwischen Salzlösungen von den Koncentrationen 10/100 und 15/100 liegt.

IV. Sulfate.

Versuch 7. Na_2SO_4 (wasserfrei, Molekulargewicht 322).

Zur Caseïnfällung notwendiger Milchzusatz in Ccm:

	% N.	1/100 N.	5/100 N.	10/100 N.	20/100 N.	Normal Na_2SO_4
bei Essigsäure 1/20 N.	1,5	0,25	0,1	0,1	0,1	0,1 ccm Milch
Salzsäure 1/20 N.	6,5	5,5	2,0	0,1	0,1	0,1 ccm Milch

Versuch 8. $MgSO_4$ (Molekulargewicht 246).

Zur Caseïnfällung notwendiger Milchzusatz in Ccm:

	% N.	1/100 N.	5/100 N.	10/100 N.	20/100 N.	Normal $MgSO_4$
bei Essigsäure 1/20 N.	1,5	0,5	0,25	0,1	0,1	0,1 ccm Milch
Salzsäure 1/20 N.	6,5	6,0	5,0	0,1	0,1	0,1 ccm Milch

Kurven der Sulfate.

Kurve für Na_2SO_4

Fig. 3.
Na_2SO_4 0—$^{30}/_{100}$ N.
HCl $^1/_{20}$ N.

Kurve für $MgSO_4$

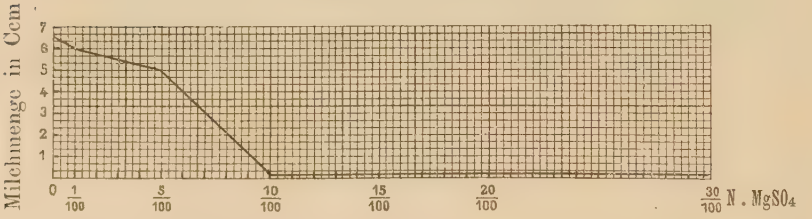

Fig. 4.
$MgSO_4$ 0—$^{30}/_{10}$ N.
HCl $^1/_{20}$ N.

Das Magnesiumsulfat steht also bezüglich seiner Wirkung den Jodiden fast ganz gleich.

Bei dem Natriumsulfat dagegen erfolgt die starke Senkung in der Kurve schon bei Salzlösungen, deren Koncentration zwischen $^1/_{100}$ und $^5/_{100}$ der Normallösung liegt.

Aus der Betrachtung aller dieser Tabellen und Kurven geht hervor, dass die Wirkung der Salze in schwachen Koncentrationen eine ziemlich schwache ist und mit zunehmender Koncentration gleichmässig stärker wird. Sobald aber eine bestimmte, für die verschiedenen Salze durchaus verschiedene Koncentration erreicht ist, wird die Wirkung der Salze ganz plötzlich eine sehr starke.

Während bei den bisherigen Versuchen die Säuren stets in der Koncentration von $^1/_{20}$ Normal verwandt wurden, wurde bei den folgenden Versuchen, die sich sämtlich auf NaCl beziehen, die Koncentration der Säuren auf $^1/_{10}$ Normal bezw. $^1/_{10}$ Normal verändert.

Versuch 9. NaCl (Molekulargewicht 58).

Essig- und Salzsäure $^1/_{10}$ Normal.

Zur Caseïnfällung notwendiger Milchzusatz in Ccm:

	$^0/_0$ N.	$^1/_{100}$ N.	$^5/_{100}$ N.	$^{10}/_{100}$ N.	$^{15}/_{100}$ N.	$^{20}/_{100}$ N.	Normal NaCl
Essigs. $^1/_{10}$ N.	2,5	2,0	1,0	0,25	0,1	0,1	0,1 ccm Milch
Salzsäure $^1/_{10}$ N.	12,5	12,5	10,5	9,0	1,5	0,5	0,1 ccm Milch

Versuch 10. NaCl (Molekulargewicht 58).

Essig- und Salzsäure $^1/_{40}$ Normal.

Zur Caseïnfällung notwendiger Milchzusatz in Ccm:

	$^0/_0$ N.	$^1/_{100}$ N.	$^5/_{100}$ N.	$^{10}/_{100}$ N.	$^{15}/_{100}$ N.	$^{20}/_{100}$ N.	Normal NaCl
Essigs. $^1/_{40}$ N.	0,7	0,6	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1 ccm Milch
Salzsäure $^1/_{40}$ N.	3,5	3,5	3,0	2,5	0,5	0,5	0,1 ccm Milch

Die Tabellen von Versuch 9 und Versuch 10 sind vollständig analog der auf NaCl sich beziehenden Tabelle und Kurve des Versuchs 1. Der plötzliche Abfall der Kurve liegt auch hier zwischen Salzlösungen von der Koncentration $^{10}/_{100}$—$^{15}/_{100}$ der Normallösung. Bei der Salzsäure von $^1/_{10}$ N. z. B. von 9 ccm auf 1,5 ccm, bei der von $^1/_{40}$ N. von 2,5 ccm auf 0,5 ccm. Ob die Säure stärker oder schwächer ist, hat also keinen nennenswerten Einfluss auf die Wirkung der Salze.

Bei allen diesen Versuchen war stets Kuhmilch verwandt worden. Es schien nun interessant, zu prüfen, ob Frauenmilch sich in dieser Beziehung der Kuhmilch gleich oder ähnlich verhalte oder wesentliche Abweichungen biete. Der Direktor der hiesigen Frauenklinik, Herr Prof. Dr. Döderlein, hatte die Liebenswürdigkeit, das zu darauf bezüglichen Versuchen notwendige Material mir zur Verfügung zu stellen, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen mir erlaube. Ich wiederholte nun die vorn beschriebenen Versuche 1 und 2 sowie 7 und 8 in ganz gleicher Weise, setzte aber anstatt Kuhmilch jedesmal Frauenmilch zu. Das Ergebnis dieser Versuche überraschte mich im höchsten Grad: es war niemals möglich, bei der Frauenmilch eine Ausfällung des Caseïns ähnlich wie bei der Kuhmilch hervorzurufen. In Fällen, wo auf Zusatz von 0,1 ccm Kuhmilch deutlichste Ausfällung ein-

getreten war, trat selbst auf Zusatz von 10 ccm Frauenmilch keine Spur einer solchen auf. Ich versetzte nunmehr 10 ccm Essigsäure und Salzsäure je $^1/_{20}$ Normal, ohne Salzlösungen hinzuzubringen, mit Frauenmilch und auch hier trat selbst bei reichlichstem Milchzusatz absolut keine Gerinnung ein.

Ich möchte diese Thatsache hier besonders deshalb betonen, weil, wenn von Milch und verschiedenen Reaktionen derselben gegenüber Säuren u. s. w. die Rede ist, man eigentlich immer stillschweigend an Kuhmilch denkt und sich oft gar nicht genügend bewusst ist, — um so mehr, da es in den verschiedenen Lehrbüchern oft gar nicht erwähnt wird — dass die Menschenmilch sich in vielen Beziehungen ganz anders verhält als die Kuhmilch.

Der Erste, welcher auf diese auffälligen Verschiedenheiten zwischen Kuh- und Menschenmilch aufmerksam machte, war, wie oben erwähnt, Biedert (s. S. 5). Namentlich zeigte er auch, dass die frische Menschenmilch durch eine grosse Menge von Säuren, welche alle die Kuhmilch auf das Sicherste zur Gerinnung bringen, nicht zur Gerinnung gebracht wird, d. h. dass sich, wie Biedert sagt, nach Säurezusatz keine Coagula in ihr nachweisen lassen. Wohl aber gerinnt die Menschenmilch, wenn auch in ganz anderer Weise als die Kuhmilch, infolge von Labzusatz.

In neuerer Zeit sind viele Untersuchungen über das verschiedene Verhalten der Kuh- und Menschenmilch, insonderheit über die Verschiedenheit der Caseïne angestellt worden. Eine endgültige Erklärung hierfür scheint mir noch nicht gefunden zu sein, obwohl die Menge der einzelnen Thatsachen, die sich in eingehender Weise in dem bekannten Lehrbuch der physiologischen Chemie von R. Neumeister, Jena 1897 zusammengestellt findet, eine recht bedeutende ist[1]).

Fragen wir uns schliesslich, warum wohl grössere oder kleinere Salzmengen z. B. von Kochsalz die Säuregerinnung der Milch erschweren und aus der starken Säure gewissermassen eine schwache machen, so ist die Antwort hierauf nicht leicht. Ich muss gestehen, ich hätte eher das Entgegengesetzte erwartet; da bekanntlich Salze

1) Siehe auch Camerer und Söldner, die Bestandteile der Frauenmilch u. s. w. Zeitschr. für Biol. Bd. 36, S. 277, 18.

die Ausfällung von Eiweisskörpern im Allgemeinen unterstützen, aber nicht erschweren. Und wenn es sich in den vorliegenden Fällen auch nicht um eine einfache Ausfällung von Eiweisskörpern handelt, so haben die von uns beobachteten Fällungen doch wenigstens eine grosse äussere Aehnlichkeit hiermit. Die Salze wirken also bei der Säureausfällung des Caseïns geradezu entgegengesetzt, wie bei der Ausfällung von Eiweisskörpern, welch letztere durch die eingehenden Untersuchungen von F. Hofmeister[1]) und seinen Schülern, sowie von Nasse[2]) studiert worden ist.

Es ist nun in der That, worauf ich von Herrn Prof. Paul hierselbst freundlichst aufmerksam gemacht wurde, so, dass eine Säure, namentlich eine schwache durch ihr gleichnamiges Salz abgeschwächt wird, also z. B. Essigsäure durch essigsaures Natron, auch Salzsäure, diese aber in viel geringerem Masse, durch Kochsalz. „Mittelstarke oder schwache Säuren wirken bei Gegenwart ihrer Neutralsalze viel schwächer, als in reinem Zustande bei gleicher Koncentration", lese ich in „den wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie" von W. Ostwald, Leipzig 1894, S. 61.

Indem ich diese Thatsache hinnehme, ohne auf ihre Erklärung des Genaueren einzugehen, bemerke ich nur, dass sie Veranlassung wurde, auch noch Versuche mit Essigsäure und essigsaurem Natron anzustellen. Sie gaben in der That das erwartete Ergebnis. Die an und für sich schwache Essigsäure wurde durch geringfügigen Zusatz ihres Salzes so abgeschwächt, dass schon die geringsten Milchmengen durch die Säure-Salzmischung ausgefällt wurden, wie die nachfolgenden Versuche deutlich zeigen.

Versuch 11 mit essigsaurem Natron.

(Molekulargewicht wasserfrei 82).

Zur Caseïnausfällung notwendiger Milchzusatz in Ccm:

	0/0 N.	1/100 N.	10/100 N.	15/100 N.	20/100 N.	30/100 N.	essigs. Natr.
Essigs. 1/20 N.	1,6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	ccm Milch
Salzsäure 1/20 N.	8,8	7,2	0,1	0,01	0,01	0,01	ccm Milch

1) Archiv für exper. Pathol. u. s. w. Bd. 24, S. 247, Bd. 125, S. 1 und 69 und Bd. 27, S. 395, 1888—1890.

2) O. Nasse, Pflügers Archiv für die ges. Physiol. Bd. 41, S. 504, 1888.

Versuch 12 mit essigsaurem Natron.

Zur Caseïnausfällung notwendiger Milchzusatz in Ccm:

	0/0 N.	1/100 N.	10/100 N.	15/100 N.	20/100 N.	30/100 N.	essigs. Natr.
Essigs. 1/10 N.	3,5	1,6	0,2	0,1	0,01	0,01	ccm Milch
Salzsäure 1/10 N.	16,5	15,5	3,0	0,1	0,01	0,01	ccm Milch

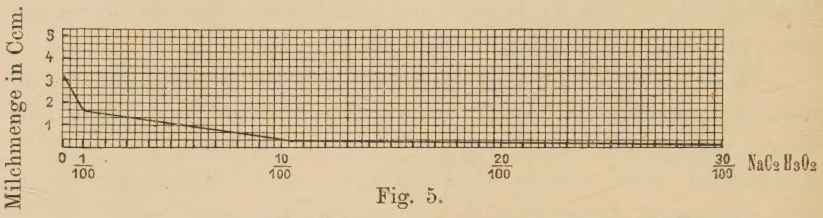

Fig. 5.

$NaC_2H_3O_2$ 0—30/100 N.

$C_2H_4O_2$ 1/10 N.

Man sieht, wie ausserordentlich schnell die Essigsäure durch geringfügigen Zusatz ihres Salzes ihre caseïnfällende Kraft einbüsst. Sehr lehrreich ist der Vergleich mit Versuch 1 (S. 8) und der dazu gehörigen Kurve (S. 10), sowie mit Versuch 9 (S. 13). Die nebenstehende Kurve (Fig. 5) zeigt diesen jähen Abfall. Auch die Salzsäure verliert, aber aus einem etwas anderen Grunde, sehr schnell ihre fällende Kraft durch Zusatz von essigsaurem Natron.

Wir besitzen also in der Kuhmilch, wie schon Grützner zeigte, ein vortreffliches Mittel, um in sehr einfacher Weise die Kraft einzelner Säuren, sei es reiner oder durch irgend welche Agentien (wie ihre eigenen Neutralsalze) geschwächten Säuren nachzuweisen.

Indem ich mein Bedauern ausspreche, dass meine Zeit mir nicht erlaubte, mich weiter und eingehender mit besagtem Thema zu befassen, erfülle ich zum Schlusse noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Grützner, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die gütige Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich wurde am 21. Dezember 1874 zu Stuttgart geboren als Sohn des 1895 verstorbenen Kameralverwalters Haffner, besuchte das dortige Eberhard-Ludwigsgymnasium und bestand im Sommer 1893 die Maturitätsprüfung. Von Herbst 1893 bis Herbst 1895 studierte ich auf den Universitäten Tübingen, München und Marburg Rechtswissenschaft, wandte mich dann aber dem Studium der Medizin zu, dem ich von Herbst 1895 an zu Tübingen oblag. Im Herbst 1897 legte ich die ärztliche Vorprüfung ab; Ende Mai 1900 begann ich die ärztliche Staatsprüfung, die im Dezember des genannten Jahres zu Ende ging.